

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-258806

(43)Date of publication of application : 17.11.1986

(51)Int.Cl.

C08F 8/42

A61L 9/01

(21)Application number : 60-100075

(71)Applicant : AASU KURIIN:KK
SHIRAI HIROYOSHI

(22)Date of filing : 11.05.1985

(72)Inventor : FUKAMACHI KOICHI
SHIRAI HIROYOSHI

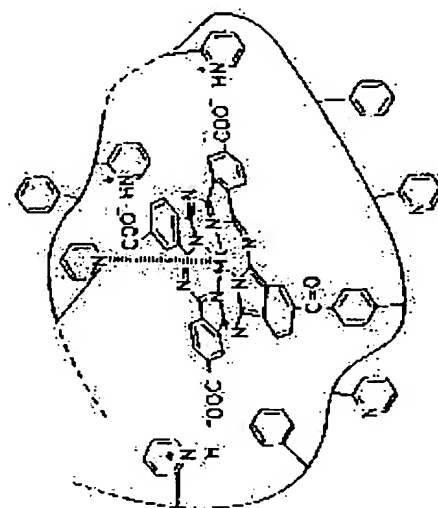
(54) POLYMERIC MATERIAL WITH DEODORANT FUNCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymeric material with semi-permanent deodorant function, capable of simultaneously decomposing both water-soluble and water-insoluble odoriferous matters in a short time, by carrying specific amount of metallic phthalocyanine on a polymer.

CONSTITUTION: A metallic phthalocyanine is connected, normally by Friedel-Crafts reaction, to a polymer (e.g., a copolymer from styrene and vinylpyridine) and then coordinate bond formation is accomplished between the central metal M (e.g., Fe, Co) of said metallic phthalocyanine and the lone pair of electrons in the atoms (e.g., N) present in either the main chain or side chain of said polymer to crosslink the polymer, thus obtaining the objective polymeric material with 0.5W20wt% of said metallic phthalocyanine carried thereon.

EFFECT: For example, since the central metal M of the metallic phthalocyanine represents a 5-coordinated, divalent or trivalent spin state, an electron state will be provided in which odoriferous matters are easy to coordinate with said metallic atom M.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-258806

⑤ Int.Cl.⁴

C 08 F 8/42
A 61 L 9/01

識別記号

庁内整理番号

7167-4J
K-6779-4C

⑬ 公開 昭和61年(1986)11月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 消臭性機能を持った高分子物質

⑮ 特 願 昭60-100075

⑯ 出 願 昭60(1985)5月11日

⑰ 発 明 者 深 町 浩 一 上田市中央5丁目18番5号
⑱ 発 明 者 白 井 汪 芳 長野県小県郡丸子町長瀬2496
⑲ 出 願 人 株式会社 アースクリ 上田市大字古里36番地9
ー ン
⑲ 出 願 人 白 井 汪 芳 長野県小県郡丸子町長瀬2496
⑳ 代 理 人 弁理士 小 宮 良 雄

明 細 書

1. 発明の名称

消臭性機能を持った高分子物質

2. 特許請求の範囲

高分子に結合している金属フタロシアニンの中心金属が前記高分子の主鎖または側鎖にある原子の孤立電子対に配位結合して、前記高分子が架橋し、前記高分子に0.5~20重量%の前記金属フタロシアニンが担持されていることを特徴とする消臭性機能を持った高分子物質。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、異臭を放つ物質を無臭物質に変化させる消臭性機能を持った高分子物質に関するものである。

〔従来の技術〕

悪臭に対する消臭処理方法としては、従来から活性炭吸着法、触媒燃焼法、オゾンまたは薬剤による酸化法、中和法、バクテリアによる分解法、酵素による分解法などが知られているが、い

ずれも消臭能力の持続性が少なかったり、消臭効率が低かったり、二次汚染があったりという欠点がある。

日常生活圏における悪臭物質は、例えばアンモニア、アミン類、硫化水素、メルカプタン類、インドール、カルボニル化合物などである。これらの物質は、特開昭55-32519号公報に記載されているように生体酵素が酸化触媒として作用し、分解される。生体酵素のなかでも金属ポルフィリン類、金属ポルフラジン類が優れており、例えば特開昭50-54590号公報に開示されているように人為的に合成が可能で、比較的容易に入手できる点でも有利である。

金属ポルフィリン類、金属ポルフラジン類を消臭剤として使用する発明は、本発明者らの発明にかゝるもので、前記特開昭55-32519号公報によりすでに公知になっている。開示された消臭剤は、他の消臭剤に比べて優れている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者は、その後も研究を進めた結果なされ

たもので、前記公報に開示された消臭剤を利用し、水溶性・非水溶性の異臭物質を同時にしかも短時間で分解でき、実用性の点で改良された消臭剤の一種である消臭性高分子物質を提供しようとするものである。

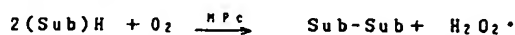
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、金属ポルフィリン類、金属ポルフィジン類を消臭剤として使用する研究により、消臭剤として最も優れているのは、第1図の構造式に示す金属フタロシアニンであるということが解った。同時に以下の知見を得た。

消臭剤が酸化触媒としてあらゆる異臭物質に作用し、短時間で分解するには以下に記す①～③の機能があることが必要である。

① オキシターゼとしての機能

分子状酸素による酸化反応（空気中の酸素による自動酸化作用）。



なお式中Sub は Substrate（基質）の略。

も含め遊離しやすい-H基を持っているのが特徴である。

金属フタロシアニンを中心にした上記①～③の反応機構を、第2図の(a)～(f)を参照しながら説明する。なお第2図に示すFe-Pcは、第1図に示す金属フタロシアニンの中心金属MがFeである場合の、立体的な構造を省略して示したものである。

(a) 金属フタロシアニンの触媒反応圏に悪臭物質(Sub)Hが近づく。

(b) 悪臭物質(Sub)Hが金属フタロシアニン金属原子Fe(III)に配位し錯体が形成される。

(c) O_2 (②の反応なら H_2O_2) が吸着される。

(d) 電子eが移動してFe(III)がFe(II)になりSub・と H_2O_2 (または②の反応なら H_2O)が離脱する。Sub・は他のSub・とただちに反応してSub-Subを生成する。すなわち前記① (または②) の反応が起きる。

(e) Fe(II) から電子eが近傍の O_2 に移動する。

(f) Fe(II) は当初のFe(III)に戻ると共にスー

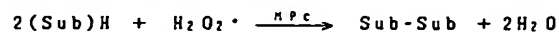
MPC : 金属フタロシアニン

(Sub)H : 異臭物質で例えば H_2S 、R-SH(メルカプタン誘導体)、R-CHO(アルデヒド誘導体)、R-NH₂(アミノ誘導体)、R-OH(アルコール誘導体)

Sub-Sub: 酸化生成物

② ペルオキシターゼとしての機能

上記①で生成した過酸化水素(=印)による酸化反応(①に連鎖して起こる)。



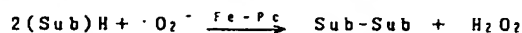
③ オキシゲナーゼとしての機能

例えばインドール核、ピリジン核などの複素環状化合物からなる悪臭物質を酸化開裂させる反応。インドール核の場合には以下の反応。



酸化開裂による生成物は上記①・②の反応でさらに分解される場合もある。なお、悪臭物質(Sub)Hは、インドール核などの複素環状化合物

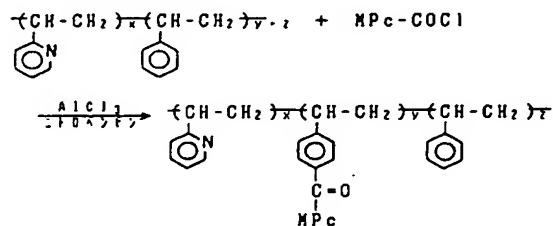
パーオキシサイドラジカル酸素 $\cdot\text{O}_2^-$ を生成する。生成した $\cdot\text{O}_2^-$ は下記式により悪臭物質(Sub)Hを分解する(前記①の反応参照)。



前記①～③の反応は(a)～(f)の循環機構により起るものであり、金属フタロシアニン単体で十分に触媒機能を発揮することは困難である。すなわち第1図に示す構造式中の-Xの立体構造が小さい基であると、第5図(A)に示す金属フタロシアニンダイマーまたは同図(B)に示す金属フタロシアニン-μ-オキソダイマーを生じてしまい、触媒活性が弱まってしまう。そのために本発明は金属フタロシアニンを高分子に結合させ、高分子鎖により金属フタロシアニンの間に立体障害を起させることにより、かゝるダイマーが生成しないようにしている。しかし金属フタロシアニンは高分子物質に結合していても、結合している量が多すぎると金属フタロシアニン間の接近確率が大きくなりダイマーが生成し、かえって消臭効

率が悪くなってしまう場合がある。一方金属フタロシアニンの量が少な過ぎても消臭効果が保てない。種々の実験の結果によれば、金属フタロシアニンの量は全量に対し 0.5~20重量%が適当である。さらに好ましくは 1.0~10重量%である。

高分子と金属フタロシアニンとの結合は以下のようになっている。例えば高分子としてスチレンとビニルピリジンの共重合体に、金属フタロシアニンの-X (第1図参照) に少なくとも1個好ましくは2~8個カルボニルクロリド基が置換しているものをフリーデルクラフト反応により結合させる(下記式参照)。



さらに金属フタロシアニン(MPc)の中心金属Mとピリジン核のNとが配位結合する。その結

ところ以外は、水素基、アルキル基、アルキルケイ素基など任意である。

〔作用〕

上記の如く高分子物質中に金属フタロシアニンが結合しているため、金属フタロシアニンどうしは高分子鎖により邪魔されてダイマー(第5図参照)が生成されにくい。金属フタロシアニンの結合量が0.5~20重量%にしてあるから、触媒の量として適量であり、また金属フタロシアニン間の接近確率も小さくなりダイマーが非常に僅かしか生成されない。したがって酸化触媒の機能を充分に発揮することができる。

さらに金属フタロシアニンの中心金属Mが5配位の2価、3価の高スピン状態になっているから、前記した(b)の機構で(第2図参照)、悪臭物質(Sub)Hが金属フタロシアニン中の金属原子Mに配位しやすい電子状態になっている。例えば第3図に示してある鉄フタロシアニンでFe(III)の1~5が配位結合している状態になっているから悪臭物質(Sub)Hが6の位置に配位しやすくなり、

果、第3図に構造を示すように金属フタロシアニンにより架橋されている高分子物質ができる。このときの金属フタロシアニンの中心金属Mは5配位になっている。

金属フタロシアニンの中心金属Mは、Fe、Co、Mn、Ti、V、Ni、Cu、Zn、Mo、W、Osが良い。Fe、Coは2価または3価の高スピン状態や2価および3価の混合原子価状態をつくりやすいので特に好ましい。またFeとCoのものを混合したものも好ましい。

金属フタロシアニンが結合する高分子は、前記例のスチレンとビニルピリジンの共重合物以外に、例えばスチレンとビニルイミダゾール、ビニルアールアミン、アクリル酸、メタクリル酸などの共重合物である。さらに他のビニル基、例えば塩化ビニルなどを共重合してあってもよい。

金属フタロシアニンの-Xに少なくとも1個好ましくは2~8個置換している基は前記例のカルボニルクロリド基以外に、例えば、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、クロロメチル基、スルホン基がある。また-Xの上記各基が置換している

第2図の(a)~(f)に記載した循環機構の反応が起りやすい。したがって前記①~③の反応が速やかに起りやすくなる。

高分子物質中には親水基と疎水基があるから、前者の近傍は親水領域となり、後者の近傍は疎水領域となる。したがって前者の領域には水溶性の異臭物質が侵入し、後者の領域には非水溶性の異臭物質が侵入し、金属フタロシアニンがこれらの異臭物質を両方とも分解することになる。

〔発明の効果〕

本発明の高分子物質は、上記の①~③の反応作用により水溶性・非水溶性を問わず人間の日常生活圏にある悪臭物質はほとんど全部分解できる。しかも物質自体は、異臭物質を吸収したり含蔵したりしておくものではなく、消臭反応系のなかで消耗されるものでもない。したがって半永久的に消臭効果が持続できるものである。

高分子物質であるから、それ自身、または他の高分子物質との共重合物質、または他の高分子物質とのブレンド物質が繊維状、フィルム状、チッ

ブ状、ゴム状、粉末状あるいは物体の構造体に成形できる。紙質に混入することもできる。また塗料などに混入することもできる。したがって夫々の形状に応じ、例えば衣類、寝具、カーペット、建築材料、空気清浄装置や汚水処理装置のフィルタ、包装材料、コンテナなど現在使用されているあらゆる用途の高分子物質に使用でき、消臭機能を持たせることができる。

〔実施例〕

例 1 .

スチレンとビニルピリジンの共重合体 40 g と Fe(III)-フタロシアニンテトラカルボニルクロライド 20 g のニトロベンゼン溶液に 10 g の塩化アルミニウムを加え、室温で約 5 時間攪拌し反応させる（フリーデルクラフト反応）。反応物をノルマルヘキサンに抽出し、さらにベンゼンによりソクスレー抽出器を用いてニトロベンゼンが抽出されなくなるまで抽出する。生成物を濾別し、アルカリ水溶液で洗浄して未反応の Fe(III)-フタロシアニンテトラカルボニルクロライドを除く。さ

らに反応生成物（第 3 図参照）はメタノールに溶解してからエーテル中に沈殿させて精製される。

例 2 .

例 1 のビニルピリジンの共重合体の代りにビニルイミダゾールの共重合体を用い、他は同じ条件で、スチレンとビニルイミダゾールの共重合体に Fe(III)-フタロシアニンテトラカルボニルクロライドが結合している高分子物質が得られる。

上記例 1・例 2 で得られた高分子物質を、ガラス管に詰め、アンモニア、アミン、硫化水素、メルカプタンなど悪臭物質の蒸気を透過させ、ガスクロマトグラフで検査したところ、これらの物質が良く分解されていたことを示した。1 年の連続試験でも性能は全く劣化していなかった。さらに天然の悪臭物質である糞尿、魚ワタ、下水汚泥などについても非常に良い評価が得られている。なお評価にあたっては上記ガスクロマトグラフの他、モニターによる感応試験もやっており、この試験でも従来の消臭剤に比し良い評価が得られているものである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は金属フタロシアニンの構造式を示す図、第 2 図は金属フタロシアニンの反応機構を説明する図、第 3 図は高分子に金属フタロシアニンが結合している構造の例を示す図、第 4 図は金属フタロシアニンの立体構造を説明する略図、第 5 図は金属フタロシアニンのダイマーの構造を示す図である。

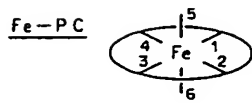
特許出願人 株式会社アースクリーン

同 白 井 汪 芳

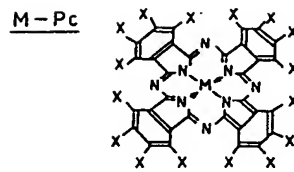
代理人 弁理士 小 宮 良 雄



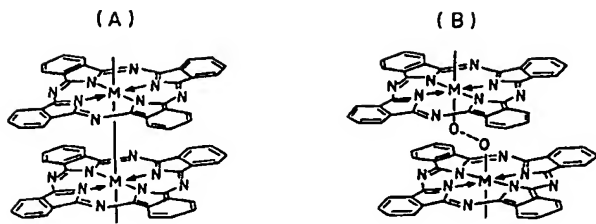
第 4 図



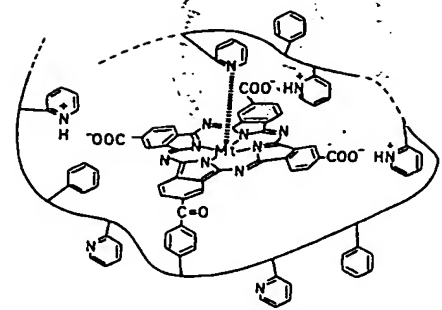
第 1 図



第 5 図



第 3 図



第 2 図

